

hält sich daher diese lackgebende Substanz wie die Sericinsäure. Mit Nachtblau gefärbte Wolle verhält sich wie die mit diesem Farbstoff gefärbte Seide. Eigenthümlicherweise fällt dieselbe aber die sauren Farbstoffe nicht aus. Der durch längeres Kochen der Wollfaser erhaltene wässrige Auszug besitzt auch die Eigenschaft, mit basischen Farbstoffen Lacke zu bilden. Andererseits ist es mir aber gelungen, aus der Seidensubstanz einen Körper herzustellen, welcher die sauren Farbstoffe, nicht aber die basischen ausfällt.

Diese Eigenschaft, Farbstoffe aus ihren wässrigen Lösungen auszufällen, scheint übrigens nicht allein den Producten aus Seide und Wolle eigen zu sein, denn »Somatose« und mit Pepsin verdautes Eiweiss zeigen sie auch. Ob andere Albumosen ein ähnliches Verhalten zeigen, hatte ich noch nicht Gelegenheit zu untersuchen.

Aus dem Vorliegenden erklärt sich nun aus chemischen Gründen die Witt'sche Beobachtung, dass mit Fuchsin gefärbte Seide ihren Farbstoff so leicht und vollständig an Alkohol abgibt. Aus dem Umstande, dass der Lack in Wasser nicht ganz unlöslich ist, könnte man ferner das unvollständige Ausziehen des Färbebades erklären.

Mithin ist die Hauptstütze der reinen Lösungstheorie hinfällig geworden, und ich glaube berechtigt zu sein, meine früher behaupteten Ansichten bezüglich der Vorgänge, welche beim Färben der thierischen Faserstoffe stattfinden, wenigstens was die basischen Farbstoffe anbelangt, mit der vollsten Ueberzeugung ihrer Richtigkeit zu bestätigen.

Manchester, Municipal School of Technology.

#### 159. O. Mohr: Einfluss der Kohlensäure auf die Diastase-wirkung.

[Aus dem Institut für Gährungsgewerbe, Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 24. Februar 1902 vom Verfasser.)

Vor einer längeren Reihe von Jahren hat Baswitz<sup>1)</sup> die Beobachtung gemacht, dass Kohlensäure die Verzuckerungsarbeit der Diastase ausserordentlich unterstütze, dass unter Umständen, wenn auf verhältnissmässig grosse Mengen Stärke nur geringe Mengen Diastase vorhanden sind, bei völligem Ausschluss der Kohlensäure bei manchen Stärkesorten überhaupt nur spurenweise Verzuckerung eintritt, während bei anderen Sorten dagegen auch ohne Gegenwart von Kohlensäure erhebliche Menge Maltose gebildet werden. Spätere

<sup>1)</sup> Diese Berichte 11. 1443 [1878] und 12, 1827 [1879].

Forscher, wie Dettmer<sup>1)</sup> und Müller-Thurgau<sup>2)</sup> haben, augenscheinlich ohne Kenntniss der Baswitz'schen Arbeiten, ebenfalls den günstigen Einfluss der Kohlensäure auf die Diastasewirkung feststellen können.

Zweck vorliegender kurzer, auf Veranlassung von M. Delbrück unternommener Arbeit war es in erster Linie, festzustellen, worin das verschiedenartige Verhalten verschiedener Stärkesorten bei der Verzuckerung bei Ausschluss der Kohlensäure begründet sei, und ferner den Einfluss der Kohlensäure kennen zu lernen bei gleichzeitiger Anwesenheit anderer, die Verzuckerung begünstigender Substanzen.

Die Versuchsanordnung war eine sehr einfache; 2.5 g lufttrockner Stärke wurden mit ca. 200 ccm Wasser gut verkleistert und im Thermostaten auf 53—55° abgekühlt, dann wurden 5 ccm eines kalt bereiteten Darrmalzauszuges (5 : 1000) zugegeben und nun eine Probe unter Ausschluss jeglicher Kohlensäure, die andere in einer Kohlensäureatmosphäre 2 Stunden bei oben genannter Temperatur erhalten. Nach dieser Zeit wurden die Gefässe behufs Abtödtung der Diastase in siedendes Wasser gestellt. Nach Abkühlung wurden die Flüssigkeiten auf 250 ccm aufgefüllt und davon je 25 ccm zur Maltosebestimmung verwendet, sodass die gewonnenen analytischen Daten auf je 0.25 g Stärke zu beziehen sind. Die Bestimmung geschah gewichtsanalytisch, gewogen wurde das reducirte Kupfer und daraus die vorhanden gewesene Maltosemenge nach der Wein'schen Tabelle berechnet. Soweit die erhaltenen Kupfermengen unter 0.0050 g liegen, sind sie als spurenweise angegeben, bei Mengen bis zu 0.0300 g ist von einer Umrechnung auf Maltose Abstand genommen wegen der geringen Zuverlässigkeit solch interpolirter Zahlen, dafür ist die Menge des abgeschiedenen Kupfers angegeben, die ja ebenfalls ein Ausdruck des Verzuckerungsgrades ist. Eine Correctur für reducirende Substanz im Malzauszug ist nicht vorgenommen worden, da sie nach angestellten Versuchen weniger wie 0.0003 g Kupfer zu betragen hätte.

Die untersuchten Stärkesorten waren ausschliesslich Kartoffelstärken.

Die nächstliegende Erklärung für das verschiedene Verhalten verschiedener Stärkesorten bei der Verzuckerung unter Ausschluss von Kohlensäure war wohl die Annahme, dass die Reaction der verwendeten Stärke dafür entscheidend sei. Die Handelsstärken zeigen ja, je nach ihrer Gewinnung, neutrale, saure oder alkalische Reaction. Während ein geringer Säuregehalt, wie namentlich Kjeldahl's und Effront's Untersuchungen gezeigt haben, die Diastase bei ihrer Arbeit unterstützt, genügen schon sehr geringe Mengen Alkali, um die

<sup>1)</sup> Landwirthschaftliche Jahrbücher 10, 759.

<sup>2)</sup> Landwirthschaftliche Jahrbücher 14, 805.

Diastase fast völlig unwirksam zu machen. Die nachstehende Tabelle zeigt, dass diese Voraussetzungen im Allgemeinen zutreffen:

No. der Stärke	Reaction und Wassergehalt	Zusatz	für je 0.25 g Stärke gebildete Maltose	auf 100 Theile lufttrockne Stärke gebildete Maltose	auf 100 Theile Stärketrockensubstanz gebildete Maltose
I	neutral 15.2 pCt.	— CO <sub>2</sub>	spurenweise Verzuckerung		
			0.0687 g	27.48	32.41
II	schwach alkalisch 15.0 pCt.	— CO <sub>2</sub>	spurenweise Verzuckerung		
			0.0677 g	27.08	31.86
III	stark alkalisch 16.4 pCt.	— CO <sub>2</sub>	spurenweise Verzuckerung		
			0.0833 g	33.32	39.89
IV	sauer 14.7 pCt.	— CO <sub>2</sub>	abgeschiedene Kupfermenge: 2.237 g		
			0.0545 g	21.80	25.56
V	lösliche Stärke, schwach alkalisch 22.3 pCt.	— CO <sub>2</sub>	abgeschiedene Kupfermenge: 0.0085 g		
			0.0609 g	24.36	31.35
VI	neutral 16.5 pCt.	— CO <sub>2</sub>	abgeschiedene Kupfermenge: 0.0139 g		
			0.0616 g	24.64	29.51

Ohne Anwesenheit von Kohlensäure ist die sauer reagierende Stärke am besten verzuckert. Dass die lösliche Stärke trotz schwach alkalischer Reaction eine wägbare Menge Kupfer ergeben hat, erscheint nicht wunderbar, sicher ist der Diastase durch Ueberführung der Stärke in lösliche Stärke die Arbeit etwas erleichtert. Interessant ist, dass mit Ausnahme der stark alkalisch und der sauer reagierenden Stärke sämtliche Stärkesorten bei Gegenwart von Kohlensäure annähernd gleich weit gehende Verzuckerung erfahren haben. Von Bedeutung scheint mir zu sein, dass dies annähernd derselbe Verzuckerungsgrad ist, den Effront<sup>1)</sup> beobachtet hat, wenn er Malzauszug, dessen diastatische Kraft durch zwölfstündiges Erhitzen auf 68° stark geschwächt war, auf Stärkekleister verschiedener Concentration wirken liess, er erhielt immer 30 pCt. Maltose. Eine plausible Erklärung für diese eigenthümliche Erscheinung weiss Effront nicht zu geben, mir will es scheinen, als ob der Grund in der Constitution der Stärke selbst liegt. Es ist eben das Stärkemolekül nicht symmetrisch gebaut, ein Theil der Atomgruppen, aus dem es sich aufbaut, ist leichter abspaltbar als die übrigen, und zwar scheint eben bis zu 30 pCt. Maltose besonders leicht abspaltbar zu sein. Bei Effront's Ver-

<sup>1)</sup> Effront, Les diastases, deutsch von Bücheler, 1900, S. 119.

suchen ist noch die durch Erhitzen geschwächte Diastase dazu fähig, bei den Verzuckerungsversuchen bei Gegenwart von Kohlensäure gelingt es der sehr geringen Menge angewendeter Diastase, die Hydrolyse bis zu diesem Punkt zu treiben. Natürlich müssen noch experimentelle Unterlagen für diese Annahme erbracht werden.

Dass aber das Maximum der Maltosebildung bei 30—32 Theilen Maltose auf 100 Theile Stärketrockensubstanz innerhalb 2 Stunden noch nicht erreicht ist, geht aus dem Verhalten der stark alkalisch reagirenden Stärke hervor, sie liefert ca. 40 Theile Maltose, vielleicht infolge von Ueberführung des schädlichen freien Alkalis in günstig wirkendes Bicarbonat. Die folgende Versuchsreihe zeigt, dass man in der That die Kohlensäurewirkung noch weiter steigern kann durch Zusatz von Asparagin, das ja auch für sich allein die Diastase sehr energisch bei ihrer Arbeit unterstützt. Sind die Asparaginemengen klein (0.01 g auf 250 ccm 1-procentigen Stärkekleisters), so findet die weitestgehende Verzuckerung bei gleichzeitiger Anwesenheit von Asparagin und Kohlensäure statt, bei erhöhter Amidmenge (0.05 g) ist die gebildete Maltosemenge in beiden Fällen fast dieselbe, bei Mengen von 0.1—0.5 g Asparagin ist die Verzuckerung bei Gegenwart von Kohlensäure etwas zurückgegangen gegenüber der Verzuckerung bei Gegenwart geringerer Asparaginemengen, sie ist aber gleichzeitig geringer als die Verzuckerung bei gleicher Asparaginemenge unter Abschluss von Kohlensäure.

Die nachstehende Tabelle mag die gleichzeitige Wirkung von Kohlensäure und Asparagin veranschaulichen:

Angewendete Stärke: No. VI. Reaction: neutral. Wassergehalt: 16.5 pCt.

Asparagin- zusatz	Bei Abwesenheit oder Gegen- wart von CO <sub>2</sub>	für je 0.25 g Stärke ge- bildete Maltose	auf 100 Theile lufttrockne Stärke ge- bildete Maltose	auf 100 Theile Stärketrocken- substanz ge- bildete Maltose
abgeschiedene Kupfermenge: 0.0139 g				
—	—	0.0616 g	24.64	29.51
	CO <sub>2</sub>	0.0633 »	25.32	30.32
0.01 g	—	0.0757 »	30.28	36.26
	CO <sub>2</sub>	0.0755 »	30.20	36.17
0.05 »	—	0.0734 »	29.36	35.16
	CO <sub>2</sub>	0.0920 »	36.80	44.07
0.10 »	—	0.0693 »	27.72	33.20
	CO <sub>2</sub>	0.0901 »	36.04	43.16
0.20 »	—	0.0694 »	27.76	33.25
	CO <sub>2</sub>	0.0800 »	32.00	38.32
0.50 »	—	0.0695 »	27.80	33.29
	CO <sub>2</sub>			

Die aus dieser Tabelle zu Tage tretende Erscheinung, dass ein die Diastasearbeit begünstigender Stoff, wenn im Uebermaass vor-

handen, reactionshemmend wirkt, ergibt sich noch wesentlich deutlicher aus der combinirten Wirkung von Milchsäure und Kohlensäure. In Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von Kjeldahl und von Effront<sup>1)</sup>, dass kleine Mengen freier Säure die Verzuckerung beschleunigen, grössere dagegen hemmen, zeigen die nachstehenden Daten, dass sehr kleine Mengen Milchsäure für sich allein günstiger wirken, als wenn die Säureconcentration durch Kohlensäure noch weiter erhöht wird. Die in nachstehender Tabelle angegebenen Mengen Milchsäure beziehen sich wieder auf 250 ccm 1-procentigem Stärkekleister. Sowohl bei Gegenwart von 0.001 g, wie bei Gegenwart von 0.002 g Milchsäure wird die Verzuckerungskraft der Diastase durch Kohlensäure auf fast die Hälfte reducirt.

Angewandte Stärke: Nr. VI. Reaction: neutral. Wassergehalt: 16.5 pCt.

Milchsäure-zusatz	Bei Abwesenheit oder Gegenwart von CO <sub>2</sub>	für je 0.25 g Stärke gebildete Maltose	auf 100 Theile lufttrockne Stärke gebildete Maltose	auf 100 Theile Stärketrockensubstanz gebildete Maltose
0.001 g	— CO <sub>2</sub>	0.0726 g 0.0373 »	29.04 14.92	34.78 17.87
0.002 »	— CO <sub>2</sub>	0.0492 » 0.0265 »	19.68 10.60	23.57 12.69
0.01 »	— CO <sub>2</sub>	} nur spurenweise Verzuckerung		

Dass man sich hüten muss, Zahlen, wie sie sich aus den beiden letzten Tabellen ergeben, als allgemein gültig anzusehen, wie vielmehr der Verzuckerungsgrad bei Gegenwart von begünstigenden Zusätzen auch von der Natur des verwendeten Stärkemehls abhängt, mögen noch folgende Zahlen zeigen. Es wurden die in der ersten Tabelle als No. III, IV und VI bezeichneten Stärkesorten unter Zusatz von je 0.001 g Milchsäure in der üblichen Weise verzuckert; in allen drei Fällen wurden recht verschiedene Resultate erhalten:

No. der Stärke	Reaction und Wassergehalt	Bei Gegenwart oder Abwesenheit von CO <sub>2</sub>	für je 0.25 g Stärke gebildete Maltose	auf 100 Theile lufttrockne Stärke gebildete Maltose	auf 100 Theile Stärketrockensubstanz gebildete Maltose
III	alkalisch 16.4 pCt.	— CO <sub>2</sub>	abgeschiedene Kupfermenge: 0.0181 g 0.0859 g	34.36	41.10
IV	sauer 14.7 pCt.	— CO <sub>2</sub>	0.0719 » 0.0675 »	28.76 27.00	33.72 31.65
VI	neutral 16.5 pCt.	— CO <sub>2</sub>	0.0726 » 0.0373 »	29.04 14.92	34.78 17.87

<sup>1)</sup> Effront, Les diastases, deutsch von Bücheler, 1900, S. 121—124.

Dass die alkalisch reagirende Stärke mit Kohlensäure wesentlich mehr Maltose lieferte als bei Abschluss der Kohlensäure, ist leicht verständlich: ein Theil der Milchsäure ist eben durch das Alkali gebunden worden, sodass die Säureconcentration schwächer war als bei den anderen Stärken. Auffallend dagegen ist es, dass bei der sauer reagirenden Stärke die Kohlensäure einen wesentlich schwächer hemmenden Einfluss zeigt, als bei der neutral reagirenden. Ein Grund dafür konnte bis jetzt noch nicht gefunden werden.

Wie Efferont für eine Anzahl Stoffe, z. B. Asparagin, gezeigt hat, dass sie ihren günstigen Einfluss nur dann geltend machen können, wenn auf grosse Stärkemengen sehr kleine Diastasemengen kommen, so gilt dies auch für die Kohlensäure. Wurden auf 250 ccm 1-procentigen Stärkekleisters statt 5 ccm 25 ccm Malzauszug gegeben, so war sowohl bei Gegenwart wie bei Abwesenheit von Kohlensäure dieselbe Menge Maltose gebildet, nämlich 71.8 Theile auf 100 Theile Stärketrockensubstanz; das End-Verhältniss Maltose zu Dextrin wird durch die Gegenwart von Kohlensäure nicht verändert, und ihre Wirkung besteht nur in einer Reactionsbeschleunigung.

#### 160. Otto Dimroth: Ueber eine Synthese von Derivaten des 1.2.3-Triazols.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]  
(Eingegangen am 27. Februar 1902.)

Von den beiden Gruppen von Triazolen, bei welchen die drei Stickstoffatome mit einander verkettet sind, ist die Reihe des 1.2.5- oder Oso-Triazols eingehend untersucht, während von den 1.2.3-Triazolen (auch Pyrro- $\alpha, \beta$ -Diazole genannt) bis jetzt wesentlich die Benzoderivate, die Azimidoverbindungen, Gegenstand ausführlicher Untersuchungen gewesen sind. Von diesen ausgehend, ist man durch Sprengung des Benzolkernes zu den Carbonsäuren des einfachen 1.2.3-Triazolrings gelangt<sup>1)</sup>.

Im Folgenden möchte ich über eine sehr verallgemeinerungsfähige Synthese berichten, welche die 1.2.3-Triazolverbindungen zu leicht zugänglichen Körpern macht.

Ursprünglich von dem Gedanken ausgehend, ob Körper vom Typus des Natracetessigesters, Natriummalonsäureesters u. s. w. ebenso, wie sie sich an bestimmte Kohlenstoffdoppelbindungen anlagern können, sich auch an manche Stickstoffdoppelbindungen zu addiren

<sup>1)</sup> Bladin, diese Berichte 26, 545, 2736 [1893]. Zincke, Ann. d. Chem. 291, 313 [1896]; ebenda 311, 276 [1900] und 313, 251 [1900].